

51

Int. Cl. 2:

C 69-76

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 24 10 782 A1

11

# Offenlegungsschrift 24 10 782

21

Aktenzeichen: P 24 10 782.2

22

Anmeldetag: 7. 3. 74

43

Offenlegungstag: 18. 9. 75

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung: Phenylendiessigsäuredialkylester und Verfahren zu deren Herstellung

71

Anmelder: Dynamit Nobel AG, 5210 Troisdorf

72

Erfinder: El-Chahawi, Moustafa, Dr., 5210 Troisdorf; Richtzenhain, Hermann, Dr., 5203 Much; Vogt, Wilhelm, Dr., 5000 Köln

DT 24 10 782 A1

Troisdorf, den 28. Febr. 1974

OZ: 74 022 ( 2318)

DYNAMIT NOBEL AKTIENGESellschaft

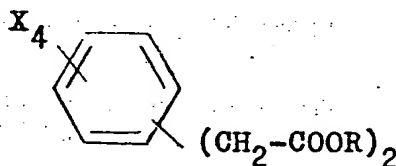
Troisdorf, Bez. Köln

---

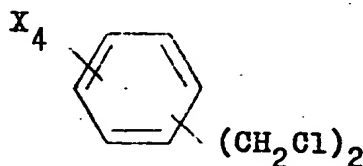
Phenylendiessigsäuredialkylester und Verfahren  
zu deren Herstellung

---

Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung von Phenylendiessigsäuredialkylestern der allgemeinen Formel



in welcher X Wasserstoff oder Chlor, R einen gesättigten aliphatischen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen bedeutet, durch Umsetzung von Xylylendichloriden der allgemeinen Formel



in welcher X die oben genannte Bedeutung hat, mit Kohlenmonoxid und Alkohol in Gegenwart von Metallcarbonylen und basischen Mitteln.

Es ist bekannt, Phenylendiessigsäureester durch Umsetzung von Xylylendichloriden mit Alkalicyaniden, anschließender Verseifung des Nitrils zur Säure und nachfolgender Veresterung zu gewinnen. Diese Verfahrensweise ist mit Reaktionsfolgen über mehrere Stufen sehr unbefriedigend.

Ferner kann p-Phenylendiessigsäuredimethylester durch Reaktion von p-Xylylendichlorid mit stöchiometrischen Mengen des Na-Salzes des Kobaltcarbonylwasserstoffes erhalten werden (R. F. Heck et al J. Amer. Chem. Soc., 85, (1963) 2779-82). Die Anwendung des Na-Kobaltcarbonyls ist technisch außerordentlich schwierig und liefert zudem nur schlechte Ausbeuten.

Es wurde nun gefunden, daß Phenylendiessigsäuredialkylester der oben aufgeführten allgemeinen Formel in einfacher Weise durch Carbonylierung von Xylylendichloriden der genannten Formel bei Drücken zwischen 0,5 und 50 at in Gegenwart katalytischer Mengen an Metallcarbonylen und Alkoholen in Anwesenheit basischer Mittel hergestellt werden können.

Gegenstand der Erfindung ist daher das Verfahren des Anspruchs 1 sowie die neuen Stoffe der Ansprüche 7 bis 9.

Die Umsetzung verläuft in der Weise, daß in eine Lösung des Metallcarbonyls Xylylendichloride der genannten Formel unter gute Durchmischung mit Kohlenmonoxid in Gegenwart eines Alkohols und eines basischen Mittels in Reaktion gebracht werden. Die Umsetzung kann in verschiedener Weise durchgeführt werden.

Das gesamte, für die Umsetzung erforderliche basische Mittel kann gelöst oder suspendiert, zusammen mit dem Metallcarbonyl vorgelegt und die Xylylendichloride der genannten Formel zudosiert werden. Xylylendichloride der genannten Formel und basische Mittel können aber auch zu der Lösung des Metallcarbonyls zudosiert werden. Schließlich können die Xylylendichloride der genannten Formel zusammen mit der Lösung des Metallcarbonyls vorgelegt und das basische Mittel gelöst oder suspendiert in dem betreffenden Alkohol zudosiert werden.

Die Menge des basischen Mittels soll wenigstens 2 Mol eines einsäurigen basischen Mittels bzw. 1 Mol eines zweisäurigen basischen Mittels pro Mol Xylylendichloride der genannten Formel betragen. Das basische Mittel kann auch im Überschuß verwendet werden.

Geeignete basische Mittel sind Alkalialkohlolate, besonders Na- oder K-Alkohlolate, mit jeweils der Estergruppe entsprechenden Alkoholresten oder Lösungen von Alkalihydroxyden in Alkoholen und basisch reagierende Salze von Alkali- oder Erdalkalimetallen wie Carbonate, Bicarbonate, Acetate, sekundäre und tertiäre Phosphate, tertiäre Amine und gegebenenfalls auch Oxide von Erdalkalimetallen wie MgO und CaO.

Geeignete aliphatische Alkohole sind primäre, sekundäre oder tertiäre Alkohole mit 1 bis 6 C-Atomen in gerader oder verzweigter Kette, welche gegebenenfalls einen Alkylsubstituenten

mit 1 bis 2 C-Atomen tragen können, wie z.B. Methanol, Äthanol, Propanol, Isopropanol, tert.-Butanol, n-Butanol, iso-Butanol und 2-Äthyl-hexanol.

Die Mengen betragen mindestens 1 Mol je Mol Ausgangsverbindung, üblicherweise werden 5 bis 10 % Überschuß verwendet. Der Alkohol ist der jeweils der Estergruppe des Produkts entsprechende.

Die Umsetzung der genannten Reaktionspartner wird im Temperaturbereich von 10 bis 100°C, vorzugsweise zwischen 20 und 80°C, durchgeführt.

Die Reaktionszeit beträgt abhängig von der gewählten Temperatur und dem gewählten Druck und der Durchmischung zwischen 1 und 6 Stunden.

Die Umsetzung des Xylylendichlorids der genannten Formel findet bereits bei geringem CO-Druck beispielsweise 0,5 at statt. Zweckmäßigerweise arbeitet man im Bereich bis 20 at um eine höhere Raum/Zeit-Ausbeute zu erzielen.

Als Katalysator können Carbonyle des Kobalts oder Eisens in Substanz oder auch geeigneten Lösungsmitteln eingesetzt werden.

Geeignete Lösungsmittel sind unter anderem aliphatische oder cyclische Äther wie Diäthyl-, Dipropyläther, 1,2-Dimethoxyäthan, Tetrahydrofuran, Dioxan, Alkohole mit 1 bis 8 C-Atomen, Ketone wie Aceton oder Methyläthylketon, niedrig siedende, einkernige,

aromatische Kohlenwasserstoffe, Ester wie Ester der Essigsäure mit niedrigen Alkoholen, besonders von Alkoholen mit 1 bis 3 C-Atomen. Bevorzugt wird Toluol bzw. Essigester.

Das Kobaltcarbonyl wird zweckmäßig in Form einer Lösung eingesetzt, die durch Carbonylierung einer Kobaltverbindung z.B. von Kobaltcarbonat in einem der genannten Lösungsmittel unter den üblichen Carbonylierungsbedingungen gebildet wird.

Das Molverhältnis von Metallcarbonyl zu Xylylendichlorid der genannten Formel kann zwischen 1:5 bis 1:1000, vorzugsweise von 1:10 bis 1:500 liegen.

Als Ausgangsverbindungen werden die isomeren Tetrachlorxylylendichloride und die isomeren unsubstituierten Xylylendichloride wegen der leichten Beschaffbarkeit bevorzugt.

Bevorzugte Produkte sind die Methylester, da als Zwischenprodukte die Zweckmäßigsten, doch können die Ester der übrigen Alkohole, wenn gewünscht, mit gleichem Erfolg hergestellt werden.

Die Dosierung des CO und gegebenenfalls des basischen Mittels kann während eines Zeitraumes von 1 bis 6 Stunden erfolgen. Anstelle von reinem CO kann auch ein mit Inertgas verdünntes CO z.B. Wassergas verwendet werden.

Die Produkte werden im allgemeinen in guter Ausbeute, häufig in etwa 70 %iger Ausbeute erhalten.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Phenylendiessigsäuredialkylester der genannten Formel sind wertvolle chemische Zwischenprodukte z.B. für die Herstellung von Polyester.

### Vorschrift A

In einem 2-Ltr.-Hubautoklaven wird eine Lösung von 20 g  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  in 200 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  sowie eine Lösung von 1 Mol Bis-Chlor-methylverbindung in einem geeigneten Lösungsmittel vorgelegt und unter einem Druck von 5 - 10 at CO auf  $55^\circ\text{C}$  erwärmt. Während 3 - 4 Stunden werden 2,2 Mol einer etwa 25 bis 30 %igen methanolischen Natriummethylatlösung zudosiert. Man läßt noch 1 Stunde nachragieren. Danach wird unverbrauchtes CO aus dem Autoklaven abgelassen und durch Stickstoff verdrängt. Nach Entfernung des größten Teiles Lösungsmittel wird das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt und mit wäßriger Salzsäure angesäuert. Die organische Phase kann entweder abgesaugt und umkristallisiert oder mit einem geeigneten Extraktionsmittel extrahiert und anschließend destilliert werden.

### Vorschrift B

In einem 2-Ltr.-Hubautoklaven wird eine Lösung von 20 g  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  in 200 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  und 2 Mol eines einsäurigen basischen Mittels bzw. 1 Mol eines zweisäurigen basischen Mittels vorgelegt und unter einem Druck von 5 - 10 at CO auf  $65^\circ\text{C}$  erwärmt. Während 3 - 4 Stunden wird eine Lösung von 1 Mol Bis-Chlor-methylverbindung in einem geeigneten Lösungsmittel zudosiert. Man läßt noch 1 Stunde nachreagieren. Danach wird unverbrauchtes CO aus dem Autoklaven abgelassen und durch Stickstoff verdrängt.



Nach Entfernung des größten Teiles Lösungsmittel wird das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt und mit wäßriger Salzsäure angesäuert. Die organsiche Phase kann entwder abgesaugt und umkristallisiert oder mit einem der geeigneten Lösungsmittel extrahiert und anschließend destilliert werden.

Beispiel 1

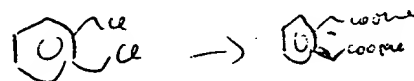
Entsprechend Vorschrift A wurde 1 Mol 3,4,5,6-Tetrachlor-o-Xylylendichlorid als 18 %ige Lösung in Toluol umgesetzt. Der Umsatz betrug etwa 65 %. Nach wiederholter Umkristallisierung wurde reiner 3,4,5,6-Tetrachlor-o-Phenylendiessigsäuredimethylester vom Schmelzpunkt 127,5 bis 130°C erhalten und durch IR-Analyse bestätigt.

Beispiel 2

- a) Nach der Vorschrift A wurde 1 Mol 2,4,5,6 -Tetrachlor-m-Xylylendichlorid als 15 %ige Lösung in Essigester mit einer Ausbeute von etwa 70 % umgesetzt. Nach Entfernung der Lösungsmittel wurde angesäuert und abgesaugt. Durch Kristallisation und Umkristallisation der organischen Phase wurde reiner 2,4,5,6-Tetrachlor-m-Phenylendiessigsäuredimethylester vom Schmelzpunkt 89 bis 90°C erhalten und durch Analysen bestätigt.
- b) Der gleiche Ausgangsstoff wurde nach Vorschrift B bei etwa 8 - 10 at CO-Druck in Gegenwart von 2 Mol Na-Azetat unter Zusatz von 10 g 10 Gew.-%iger methanolischer NaOH-Lösung als basisches Mittel mit einem Umsatz von etwa 45 - 50 % umgesetzt. Aufarbeitung und Reinheit des erhaltenen Diesters entsprechen Beispiel 2a.

Beispiel 3

- a) Entsprechend der Vorschrift A wurde ein Mol 2,3,5,6-Tetrachlor-p-Xylylendichlorid als 16 Gew.-%ige Lösung in Toluol zugegeben und umgesetzt. Die verwendete Menge des Katalysators betrug jedoch 18 g  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , der Druck 12 at CO und die Temperatur  $58^\circ\text{C}$ . Die Roh-Ausbeute betrug 35 %. Durch Kristallisation und Umkristallisation wurde reiner 2,3,5,6-Tetrachlor-p-Phenylendiessigsäuredimethylester vom Schmelzpunkt  $172 - 175^\circ\text{C}$  gewonnen, dessen Struktur durch Elementaranalyse und IR-Spektrum bestätigt wurde.
- b) Entsprechend Vorschrift B wurde aus 1 Mol 2,3,5,6-Tetrachlor-p-Xylylendichlorid, jedoch mit 25 g  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  anstelle des Cobaltcarbonyls und in Lösung von 1 l Essigester mit Hilfe von 1,05 Mol  $\text{K}_2\text{CO}_3$  als basische Mittel suspendiert in 300 ml Methanol, in 20 % iger Ausbeute 2,3,5,6-Tetrachlor-p-Xylylendiessigsäuredimethylester hergestellt. Die Aufarbeitung entsprach Beispiel 3 a.

Beispiel 4

Entsprechend Beispiel 2a wurde 1 Mol o-Xylylendichlorid zu o-Phenylendiessigsäuredimethylester in 50 %iger <sup>reiner</sup> Ausbeute umgesetzt. Durch fraktionierte Destillation wurde die reine Substanz vom Kochpunkt  $135^\circ\text{C}$  bei 3 Torr Druck gewonnen.

Beispiel 5

Nach der Verfahrensweise des Beispiels 1a wurde 1 Mol m-Xylylendichlorid zu m-Phenylendiessigsäuredimethylester in 68 %iger Ausbeute umgesetzt und durch Destillation gereinigt.

Beispiel 6

Entsprechend Beispiel 3a wurde 1 Mol p-Xylylendichlorid bei 62°C mit der entsprechenden Menge methanolischer Kaliummethyllatlösung umgesetzt, durch fraktionierte Destillation gereinigt und identifiziert.

Beispiel 7

Entsprechend Vorschrift A wurde 1 Mol m-Xylylendichlorid in Lösung von 200 ml Aethanol unter Zusatz von 2,2 Mol einer 28 %igen äthanolischen Natriumäthyllatlösung umgesetzt.

Der m-Phenylendiessigsäurediäthylester konnte in 65 %iger Ausbeute erhalten werden.

Siedepunkt bei 10 Torr 174 - 177°C.

Beispiel 8

Entsprechend Vorschrift B wurde 1 Mol p-Xylylendichlorid in Lösung von 230 ml n-Butanol unter Verwendung von 1,1 Mol

$K_2CO_3$  als basischem Mittel mit einem Umsatz von 40 % umgesetzt. Der erhaltene p-Phenylendiessigsäuredibutylester hatte einen Siedepunkt bei 3 Torr von 152 - 154°C.

8. 2,4,5,6-Tetrachlor-m-Phenylendiessigsäuredimethylester
9. 2,3,5,6-Tetrachlor-p-Phenylendiessigsäuredimethylester

Dr. La/Be

509838/0996